

DOCKET NO.: 266173US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tetsuya NODA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/10648

INTERNATIONAL FILING DATE: August 22, 2003

FOR: PRIMER COMPOSITION FOR COATING

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

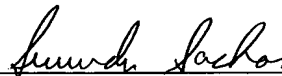
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-241609	22 August 2002
Japan	2002-268434	13 September 2002
Japan	2002-368322	19 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/10648. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Best Available Copy

Rec'd PCT/PTO 17 FEB 2003

PCT/JP03/10648

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

11.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月13日

REC'D 30 OCT 2003

WIPO PCT

出願番号
Application Number: 特願2002-268434
[ST. 10/C]: [JP2002-268434]

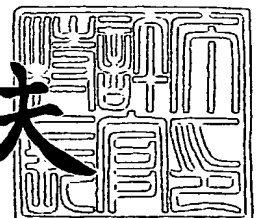
出願人
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P140508000

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D151/06

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 中央技術研究所内

 【氏名】 時光 亨

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
 中央技術研究所内

 【氏名】 野田 哲也

【特許出願人】

 【識別番号】 000006035

 【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

 【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010054

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塗料用プライマー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3 級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含有する重合体を含んでなる塗料用プライマー組成物。

【請求項 2】 重合体が、3 級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、他のビニル系単量体単位とを含有することを特徴とする請求項 1 記載の塗料用プライマー組成物。

【請求項 3】 3 級炭素を含むエステル基が、*t*-ブチル基、*t*-アミル基から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の塗料用プライマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主にポリオレフィン系樹脂やアクリル系樹脂からなる基材に塗装を行う際に、塗料の下地として用いられるプライマー樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

オレフィン系単量体の重合体であるポリオレフィン系樹脂は、機械的性質や耐薬品性に優れる上に、低コストで成形加工が容易であることから、多種の用途に幅広く利用されている。さらに、ポリオレフィン系樹脂は、リサイクル性にも優れることから、近年の地球環境問題を背景としてその用途はさらに拡大しつつある。

ポリオレフィン系樹脂は非極性であることから、ポリオレフィン系樹脂成形物表面への塗装や接着が困難であることが知られている。よって、ポリオレフィン系樹脂成形物表面に塗装や接着を行う場合には、該樹脂成形物の表面にプラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理、クロム酸処理などの表面処理を施して、その表面を活性化させて、その付着性を改良する方法が一般に採用されている。

しかしながら、このような表面処理を行うことは、その付加的な処理のため、塗装工程が複雑で多大な設備費や時間的なロスを伴う。また、成形物の形や大きさ、樹脂中に含まれる顔料や添加物の影響により、表面処理効果にバラつきが生じやすいという不都合を有していた。

【0003】

前述した表面処理を行わずポリオレフィン系樹脂に塗装する方法としては、ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する塩素化ポリオレフィンをプライマー（塗装の下側の層）として用い、トップコート（塗装の上側の層）としてアクリル系樹脂などを使用する方法も知られている（例えば特許文献1）。

【特許文献1】 特公昭63-24628号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述した方法においては含塩素化合物を用いており、昨今の環境問題への関心の高まりから、その使用が回避される傾向にある。そのため、近年では、塩素を含まないプライマーに対する要求が急速に高まっている。

また、アクリル系樹脂などのポリオレフィン系樹脂以外の樹脂に対しても密着性が良好な塗料用プライマー組成物の提供が求められている。

即ち、本発明の目的は、塩素原子を含む化合物を使用することなく、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂などの基材に対する密着性が良好な塗料用プライマー組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、3級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含有する重合体を含んでなる塗料用プライマー組成物にある。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の塗料用プライマー組成物は、3級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含有する重合体を含有するものであり、3

級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体を重合することにより得ることができる。

3級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、例えば、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸ｔ－アミル等のメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸ｔ－アミル等のアクリル酸エステル単量体が挙げられる。

これらの中でも、基材に対する密着性が高いことから、メタクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチルを用いることが好ましい。

なお、前述した単量体は単独で用いてもよく、また3級炭素を含むエステル基を有する2種以上の（メタ）アクリル酸エステル単量体を組み合わせて用いてもよい。

【0007】

さらに、本発明に用いる重合体は、3級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と他のビニル単量体単位を含有する共重合体であってもよい。

この様な共重合体は、前述した3級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体と、これと共重合可能な他のビニル系単量体を共重合することにより得ることができる。

共重合体中における3級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有量は、基盤密着性、機械強度の点から30質量%～95質量%であることが好ましく、50質量%～95質量%であることが更に好ましい。

【0008】

上述した他の単量体単位を構成する単量体は、3級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と共重合可能な単量体であれば特に限定されないが、例えば、メタクリル酸メチル（MMA）、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メ

タクリル酸グリシジル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類；アクリル酸メチル（MA）、アクリル酸エチル、アタクリル酸 n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類；エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び 1-エイコセン等の分岐、直鎖状の鎖状オレフィン類；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン及び 2-メチル 1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等の環状オレフィン類；フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物等の α , β -不飽和カルボン酸類；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド等のマレイミド類；カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ペンタジエン等のジエン類；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の窒素含有物；アリルグリシジリエーテル、グリシジリアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体；スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o, p-ジメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等が挙げられる。

【0009】

これらの中でも、基材に対する密着性の面からメタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、鎖状オレフィン類が好ましく、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸メチル、アクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸グリシ

ジル、1-ヘキセン、1-オクテンから選ばれた少なくとも1種であることが更に好ましい。

これらは、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いることもできる。

上記共重合体中における他のビニル単量体単位の含有量は、基盤密着性、機械強度の点から5質量%~70質量%であることが好ましく、5質量%~50質量%であることがより好ましい。

また、上記共重合体の一次構造は特に限定されず、例えばランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体等の構造をとることができる。

3級炭素を含むエステル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含有する重合体は、得られる塗料用プライマー組成物の強度および固形分濃度の点から、数平均分子量が5000~500000の範囲内にあることが好ましく、10000~300000の範囲内にあることが更に好ましい。

【0010】

重合体の重合方法は一般に公知とされている重合方法、例えばラジカル重合、チャージトランスファーラジカル重合、アニオン重合、グループトランスファー重合(GTP)、配位アニオン重合等が採用できる。

上述した単量体をラジカル重合で製造する場合、製造手法としては一般的に公知とされている製造手法、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等が採用できる。

ラジカル重合を行う場合、用いるラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物が使用される。有機過酸化物の具体例としては、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、o-メチルベンゾイルパーオキシド、ビス-3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、シクロヘキサノンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド等が挙げられる。一方、

アゾ化合物の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等が挙げられる。これらの中でも、ベンゾイルパーオキサイド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)が好ましい。これらラジカル重合開始剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

ラジカル重合開始剤は、全単量体100質量部に対し通常0.0001~10質量部の範囲内で用いることが好ましい。

重合温度については特に制限はなく、例えば、-100~250℃、好ましくは0~200℃で重合を行うことが好ましい。

その他、重合体の分子量を調節するためにメルカプタン類、水素等の連鎖移動剤を添加してもよい。

【0011】

本発明の塗料用プライマー組成物は、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等の各種安定剤；無機顔料、有機顔料等の着色剤；カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤などをさらに含有していてもよい。

【0012】

次に、本発明の塗料用プライマー組成物の使用方法について説明する。

本発明の塗料用プライマー組成物を基材に均一に塗布するためには、組成物を、適当な有機溶剤に溶解することが好ましい。

この様な有機溶剤としては、重合体および他の成分が溶解すればよく、例えば、トルエン、キシレン、スワゾール#1000（丸善石油化学（株）製）、ソルベツ#150（エクソン化学（株）製）などのような芳香族系炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンのようなケトン類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート；DBE（デュポン（株）製）などのようなエステル類；n-ブタノール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノールなどのようなアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエー

テルなどのグリコール系溶剤；ミネラルターペン、アイソパー E（エクソン化学（株）製）などのような脂肪族炭化水素類が挙げられる。中でも、作業性の点から芳香族系炭化水素類が特に好ましい。

上記共重合体は取り扱い性の点から通常、有機溶剤と混合した溶液中 50 質量 % 以下になるように溶解されることが好ましい。

【0013】

本発明の塗料用プライマー組成物を用いた塗装は、公知慣用の方法で実施される。例えば、塗料用プライマー組成物を有機溶剤で希釈した後、乾燥膜厚 1 ～ 80 μ 程度の範囲となるようにスプレーガンにより基材に吹き付け塗装する方法などが挙げられる。

【0014】

本発明の塗料用プライマー組成物にあつては、組成物中に塩素原子有する化合物を含まないため環境にやさしい。

また、本発明の塗料用プライマー組成物は、ポリオレフィン系樹脂からなる成形品の表面への塗料の付着性を改善するのに有効である。例えば、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ 4-メチルー 1-ペンテン、ポリスチレン等のポリオレフィン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体等のポリオレフィン系樹脂からなる自動車部品用成形品、家電製品用成形品などに好適に用いることができる。

さらに、本発明の塗料用プライマー組成物は、ポリオレフィン系樹脂だけでなく、例えばポリメチルメタクリレートなどからなるアクリル樹脂板、ポリプロピレンと合成ゴムからなる成形品、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等からなる自動車用バンパー等の自動車部品用成形品、家電製品用成形品などにも好適に用いることができる。

また、本発明の塗料用プライマー組成物が適用される成形品は、上記の各種重合体あるいは樹脂が、射出成形、圧縮成形、中空成形、押し出し成形、回転成形等、公知成形法のいずれの方法によって成形されたものであってもよい。

【0015】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。なお、以下、「質量部」は「部」と、「質量%」は「%」と略記する。

【0016】

なお、実施例、比較例において、各種測定、評価は以下の方法により行った。

①重合体の組成

$^1\text{H-NMR}$ (日本電子製、JNM-EX270) により求めた。

②重合体の数平均分子量

ポリメタクリル酸メチルをスタンダードとしてGPC (Waters製、GPC150-C) を用いて決定した。

③密着性試験

ゴバン目 (1mm間隔、100マス) にカットした基材上の塗膜のセロハンテープ剥離テストによる付着率 (基材に残ったマスの数) により評価した (JIS K 5400)。

【0017】

[実施例1]

1リットル冷却管付フラスコに、メタクリル酸 α -ブチル220部とトルエン110部を加え、窒素バブリングすることにより窒素置換した。ついで2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル) 0.3部を加えた後、室温にて24時間保持し重合を完結させた。重合溶液にトルエン1000部を追加して完全に溶解させた後、メタノール20000部に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この白色固体を、メタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量は189,000であった。

この重合体をトルエン中に溶解し、これを射出成形により作製したポリプロピレン樹脂板 (PP基材) (日本ポリケム (株) 製ノバテックFA3DA、平板、3mm厚)、およびポリメチルメタクリレート樹脂板 (PMMA基材) (三菱レ

イオン（株）製アクリペットVH、平板、3mm厚）上にキャストして塗布を行った。基材に対する密着性試験の結果を表1に示す。

【0018】

[実施例2]

1リットル冷却管付フラスコに、メタクリル酸 α -ブチル220部とメタクリル酸ラウリル210部、トルエン350部を加え、窒素バブリングすることにより窒素置換した。ついで2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル）0.3部を加えた後、室温にて24時間保持し重合を完結させた。重合溶液にトルエン1000部を追加して完全に溶解させた後、メタノール20000部に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この白色固体を、メタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した共重合体を得た。得られた共重合体の組成は、メタクリル酸 α -ブチル/メタクリル酸ラウリル=58/42（質量比）であった。また共重合体の数平均分子量は164,000であった。

この共重合体を用いて、実施例1と同様密着性試験を行った。結果を表1に示す。

【0019】

[比較例1]

ポリメタクリル酸メチル（三菱レイヨン（株）製アクリペットVH）をトルエンに5質量%となるように溶解し、実施例1と同様に密着性試験を行った。結果を表1に示す。

【0020】

[比較例2]

メタクリル酸 α -ブチルの代わりに、メタクリル酸イソブチル220部を用いた以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。生成した重合体をトルエンに溶解し、実施例1と同様に密着性試験を行った。結果を表1に示す。

【0021】

【表 1】

	密着試験(マスの数)	
	PP基材	PMMA基材
実施例1	100/100	100/100
実施例2	100/100	100/100
比較例1	0/100	100/100
比較例2	0/100	100/100

【0022】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の塗料用プライマー組成物は、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂などの基材に対する密着性（接着性）が良好である。また、塩素を含まないので環境にも優しい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩素原子を含む化合物を使用することなく、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂などの基材に対する密着性が良好な塗料用プライマー組成物を提供すること。

【解決手段】 3級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含有する重合体を含んでなる塗料用プライマー組成物。

前記重合体は、3級炭素を含むエステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、他のビニル系単量体単位とを含有していてもよい。

また、3級炭素を含むエステル基は、*t*-ブチル基、*t*-アミル基から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 6 8 4 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.